

УДК 541.64:547.1'128

**АНИОННАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА С *цис*- И *транс*-  
ИЗОМЕРАМИ 1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИФЕНИЛЦИКЛО-  
ТРИСИЛОКСАНА**

*Баратова Т.Н., Милешкевич В.П., Гурари В.И.*

Исследована неравновесная анионная сополимеризация гексаметилциклотрисилоксана со стереоизомерами 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и оценена микроструктура соответствующих сополимеров с привлечением статистики Маркова первого порядка в сочетании с данными, полученными из ПМР-спектров.

Сополимеризация гексаорганилциклотрисилоксанов является одним из перспективных методов получения разноразветвленных полисилоксанов. Преимущество использования циклотрисилоксанов, молекулы которых в отличие от высших циклосилоксанов заметно напряжены (энергия напряжения составляет 12–21 кДж/моль [1]), заключается в возможности проведения сополимеризации в неравновесных условиях, что исключает вторичные реакции перегруппировки в макромолекулах, а выходы полимеров при этом могут быть практически количественными. Одновременно вследствие необратимости реакций роста цепи в этих процессах значительно облегчается количественное описание реакционной способности сомономеров и микроструктуры полимерной цепи. В литературе по данному вопросу имеются лишь сведения о константах сополимеризации [2, 3] и частично о распределении звеньев в образующихся сополимерах [4] для системы сомономеров гексафенилциклотрисилоксан – гексаметилциклотрисилоксан.

В настоящей работе исследована реакция неравновесной анионной сополимеризации гексаметилциклотрисилоксана ( $D_n$ )<sup>1</sup> со стереоизомерами 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана ( $A_n$ )<sup>1</sup>, а также оценена микроструктура исследуемых сополимеров с привлечением статистических расчетных методов в сочетании с прямыми экспериментальными данными о диадном распределении сомономеров, полученными из спектров ПМР.

Сополимеризацию проводили в блоке при  $383 \pm 0,5$  К с 0,01 вес.% (в пересчете на щелочь) полиметилфенилсилоксандиолята натрия. (Неравновесность полимеризации в данных условиях показана в работе [5].) Через определенный промежуток времени реакцию прерывали введением подкисленного толуола. Сополимеры выделяли высаживанием из толуольного раствора этанолом. Состав сополимера определяли с помощью ПМР-спектроскопии из соотношения площадей сигналов протонов  $CH_3$ - и  $C_6H_5$ -групп. Спектры снимали для 5%-ных растворов в  $CCl_4$  (внутренний стандарт циклогексан), а также в дейтероацетоне на приборах «Bruker HX-90» с рабочей частотой 90 МГц и «Bruker HX-270» с рабочей частотой 270 МГц и интегральным обчетом сигналов. Стандартная ошибка измерения не превышала 2 отн.%. Концентрации непрореагировавших сомономеров определяли как разность между составом исходной смеси и составом сополимера (табл. 1). Расчет констант сополимеризации выполняли методом пересечений с использованием уравнения Майо – Льюиса в интегральной форме [6]. Количественное описание некоторых параметров микроструктуры макромолекулярных цепей сополимеров проводили на основе статистической обработки результатов сополимеризации по известным уравнениям [8] (табл. 2). Химические сдвиги отсчитывали в  $\delta$ -шкале от линии циклогексана ( $\delta = 1,44$  м. д.). (Отрицательные значения означают, что сигналы проявляются в более сильном поле, чем сигнал тетраметилсилана.) Расчет интегральных интенсивностей отдельных компонентов спектров проводили на ЭВМ «Минск-32» по методике [7]. Полученные значения представлены в табл. 3.

<sup>1</sup> Д – звено  $(CH_3)_2SiO$ , А –  $CH_3C_6H_5SiO$ .

Таблица 1

**Составы исходных и конечных смесей сомономеров  $D_3(M_1)$  и  $A_3(M_2)$  и константы сополимеризации**

Система	$M_1 \cdot 10^3$	$M_2 \cdot 10^3$	$M_1 \cdot 10^3$	$M_2 \cdot 10^3$	Выход сополимера, вес. %	$r_1$	$r_2$
	исходные значения		конечные значения				
$D_3 - (транс-A_3)$	10,42	9,30	10,13	3,26	32,0	0,074±0,21	70,19±2,42
	10,60	6,55	10,52	2,18	26,0		
	11,81	6,30	11,62	2,17	23,8		
	13,31 *	5,11	13,09	2,90	13,2		
	16,09	4,90	16,05	3,30	7,9		
	12,70	4,40	12,48	2,29	13,6		
$D_3 - (цис-A_3)$	9,90	7,22	9,70	2,40	29,3	0,02±0,19	59,94±7,3
	14,72	9,00	14,52	3,70	23,2		
	13,83 *	6,23	13,53	2,63	19,4		
	13,70	5,41	13,53	2,41	16,6		
	16,40	4,74	16,04	2,47	12,4		
	14,21	4,70	14,09	2,07	14,5		

Примечание. Звездочкой отмечены примеры, для которых приведен расчет вероятностных характеристик и представлены ПМР-спектры.

Таблица 2

**Вероятностные характеристики сополимеров**

Сополимер	$P_{(11)}$		$P_{(12)}+P_{(21)}$		$P_{(22)}$		$v_{(21)}$	$v_{(12)}$	$K_M$	$\bar{I}_{A_3}$	$\bar{I}_{D_3}$
	вычислено аналитически	определено из ПМР-спектров	вычислено аналитически	определено из ПМР-спектров	вычислено аналитически	определено из ПМР-спектров					
$D_3 - (цис-A_3)$	0,89	0,90	0,10	0,10	0,002	0	0,95	0,05	1,00	18,87	1,05
$D_3 - (транс-A_3)$	0,90	0,90	0,09	0,10	0,007	0	0,88	0,05	0,93	18,90	1,13

Таблица 3

**Значения относительных интегральных интенсивностей компонентов спектров гомополимеров  $A_3$  и сополимеров  $A_3$  с  $D_3$**

Сополимер	Интегральные интенсивности компонентов спектров, усл. ед								Мольное соотношение звеньев $D : A$ в сополимерах из спектров протонов	
	-0,10 м. д	-0,06 м. д	0,03 м. д	0,08 м. д	0,13 м. д	0,15 м. д	0,19 м. д	прочие при 0,13—0,2 м. д	$CH_2$ -групп	$CH_2$ - и $C_6H_5$ -групп
Поли-( <i>цис</i> - $A_3$ )	—	—	636	590	—	—	—	—	—	—
Поли-( <i>транс</i> - $A_3$ )	—	—	56	632	396	—	—	—	—	—
$D_3 - (цис-A_3)$	168	91	1183	1126	252	119	—	304	0,089	0,083
$D_3 - (транс-A_3)$	147	80	208	1229	980	—	177	205	0,099	0,100

Из табл. 1 видно, что на начальных стадиях сополимеризации при любых исходных соотношениях сомономеров расходуются в основном мономер  $A_3$ . При этом близкое к нулю значение относительной реакционной способности  $D_3$  указывает на неспособность последнего к гомополимеризации в данных условиях. Реакционная способность стереоизомеров  $A_3$ , судя по абсолютным значениям и соотношениям значений  $r_1$  и  $r_2$ , примерно одинакова. Таким образом, независимо от характера концевой звена растущего аниона ( $D$  или  $A$ ), раскрытие цикла  $A_3$  при сополимеризации оказывается предпочтительным. Также очевидно наличие в сополимерной макромолекуле блок-участков, образованных из мономера  $A_3$ . По лит. данным [5],

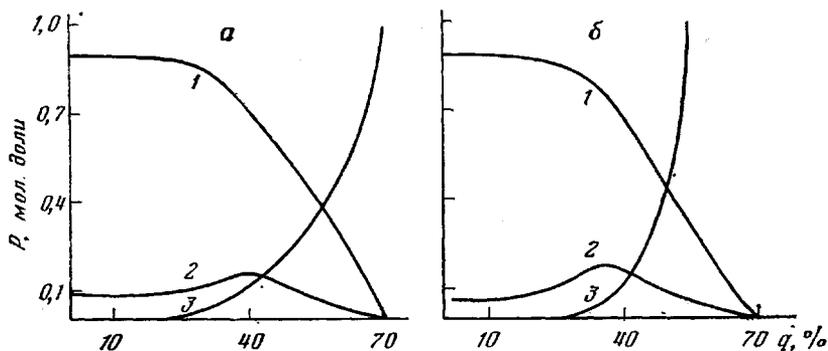


Рис. 1. Зависимость усредненных значений вероятностей  $P_{(11)}$  (1),  $P_{(12)} + P_{(21)}$  (2),  $P_{(22)}$  (3) от степени конверсии сомономеров  $q$ : а — система  $D_3 - (транс-A_3)$  при  $r_1=70,19$ ,  $r_2=0,07$ ,  $x_{D_3}^0=0,72$ ; б — система  $D_3 - (цис-A_3)$  при  $r_1=59,94$ ,  $r_2=0,02$ ,  $x_{D_3}^0=0,69$ .  $x_{D_3}^0$  — мольная доля  $D_3$  в исходной смеси сомономеров, мономер 1 —  $A_3$ , мономер 2 —  $D_3$

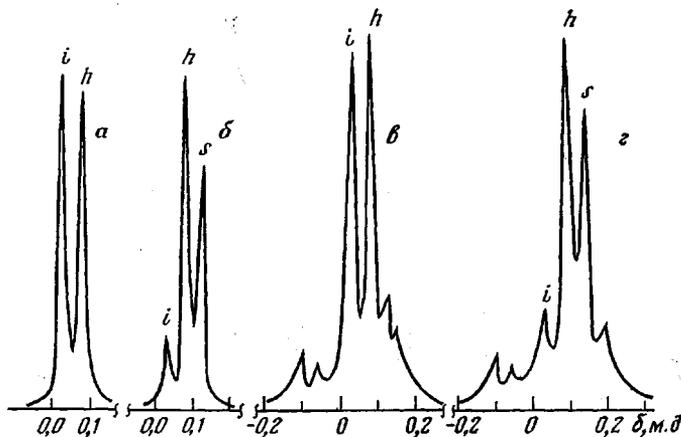


Рис. 2. ПМР-спектры гомополимеров поли-(*цис*- $A_3$ ) (а), поли-(*транс*- $A_3$ ) (б) и сополимеров  $D_3 - [цис-A_3]$  (в),  $D_3 - [транс-A_3]$  (г); в, г — спектры сняты на приборе «Bruker НХ-270» с рабочей частотой 270 МГц; а, б — спектры сняты на приборе «Bruker НХ-90» с рабочей частотой 90 МГц; *i* — изо-, *h* — гетеро-, *s* — синдиотриады

в реакциях гомополимеризации  $A_3$  полимеризуется на порядок быстрее по сравнению с  $D_3$ , что авторы объясняют влиянием индуктивного эффекта фенильных групп.

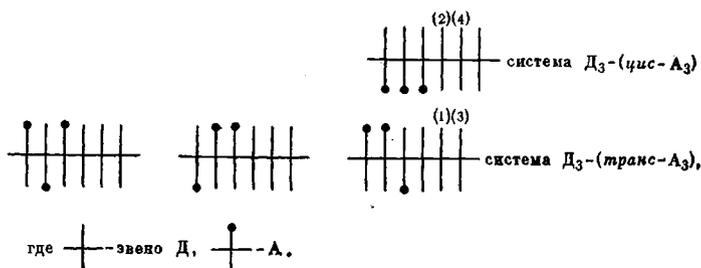
Полученные результаты использованы для расчета некоторых вероятностных характеристик микроструктуры молекул рассматриваемых сополимеров на базе статистики Маркова первого порядка. На рис. 1 приведены результаты расчета зависимости усредненных значений вероятностей распределения дивальных последовательностей от степени конверсии сомономеров. Из рисунка видно, что вероятность образования разнородной последовательности  $P_{(12)}$  остается низкой в течение всего процесса сополимеризации. Для обеих пар сомономеров до конверсии 30% практически отсутствует гомополимеризация  $D_3$  ( $P_{(22)} \approx 0$ ), значение которой, однако, постепенно возрастает по мере истощения  $A_3$ . В целом строение макромолекулярных цепей сополимеров, образующихся на любой стадии процесса, можно охарактеризовать как псевдоблочное.

Вычисленные для конкретных случаев, указанных в табл. 1, основные микроструктурные параметры сополимеров, а именно вероятности дивальных последовательностей, условные вероятности перехода  $v_{(12)}$  и  $v_{(21)}$ , коэффициент микрогетерогенности  $K_m$ , средние длины блоков  $\bar{l}_{(11)}$  и  $\bar{l}_{(22)}$  представлены в табл. 2. Эти результаты свидетельствуют об отсутствии упорядоченности в распределении молекул сомономеров по цепи, что проявляется

в явной склонности мономера  $A_3$  к образованию значительных блок-участков, и о подчинении закону случая ( $K_m=1$ ) распределения единичных фрагментов  $D_3$ .

Указанные выше особенности строения молекул сополимеров находят отражение и в спектрах ПМР. На рис. 2 изображены спектры протонов метильных групп гомополимеров поли-(*цис*- $A_3$ ) и поли-(*транс*- $A_3$ ), а также образцов сополимеров из  $D_3$  — (*цис*- $A_3$ ) и  $D_3$  — (*транс*- $A_3$ ), которые отмечены в табл. 1 звездочками. В соответствии с данными [9] протонный спектр полидиметилсилоксана (гомополимера  $D_3$ ) представлял собой синглет с хим. сдвигом при 0,01 м.д. Результаты расчета интегральных интенсивностей отдельных компонентов спектров гомополимеров  $A_3$  и сополимеров приведены в табл. 3. Спектры гомополимеров  $A_3$  ранее [10] были расшифрованы с позиций пространственной изомерии в рамках триадной (изо-, гетеро-, синдио-) тактичности<sup>2</sup>. Там же на примере спектров диметил-метилфенилсилоксановых сополимеров общей формулы  $(D_m A_n)_n$ , где  $m=1, 2, 3$ ,  $n=1, 2$ , была показана зависимость хим. сдвига протонов  $CH_3$ -групп звеньев  $D$  или  $A$  от природы соседнего звена, а также (для полимера  $(AAD)_n$ ) от взаимного пространственного расположения звеньев  $A$ .

Перейдя к рассмотрению спектров исследуемых сополимеров, прежде всего отметим, что, как и следовало ожидать, в них имеются интенсивные сигналы, характерные для спектров поли- $A_3$ , и отсутствует сигнал протонов поли- $D_3$ . Остальные сигналы следует отнести за счет пограничных 3Д- и 3А-фрагментов. Типы возможных последовательностей звеньев в пограничных участках молекул сополимеров с учетом стереоизомерии в метилфенилсилоксановых блок-участках можно представить схемами



Согласно данным [10], протоны всех четырех пространственно-неэквивалентных метильных групп фрагментов 3Д, а также метильных групп нескольких пограничных звеньев  $A$ , принадлежащих различным триадам, могут проявляться в спектрах ПМР в виде разных сигналов. При этом сигналы протонов  $CH_3$ -групп пограничных звеньев  $D$  имеют тенденцию располагаться в более высоких, а звеньев  $A$  — в более низких полях по отношению к сигналам гомополимера  $A_3$ . Исходя из этого в спектрах исследуемых сополимеров сигналы с отрицательными хим. сдвигами следует отнести к  $D$ -звеньям, а с положительными — к  $A$ -звеньям. Корректность такого отнесения подтверждается тем фактом, что для обоих сополимеров отношение суммы интенсивностей сигналов первой группы к сумме интенсивностей сигналов второй группы равно мольному соотношению звеньев  $D$  и  $A$ , найденному из спектров протонов  $CH_3$ - и  $C_6H_5$ -звеньев (табл. 3).

Из рис. 2 и табл. 3 видно, что в области отрицательных хим. сдвигов имеются только два сигнала с отношением интенсивностей  $\sim 2 : 1$ . С учетом результатов [10] о характере расположения сигналов протонов различных  $D$ -звеньев в сополимере  $(ADD)_n$  в данном случае наиболее высокопольный сигнал следует отнести за счет метильных групп (2) крайних  $D$ -звеньев и метильных групп (3, 4) внутреннего звена  $D$ , а сигнал при  $-0,06$  м.д. к метильным группам (1). В отличие от этого отнесение сигналов второй группы, отличных от сигналов протонов гомополимеров, не может быть од-

<sup>2</sup> В результате тщательной проверки на большом количестве образцов, а также с применением метода добавок мы обнаружили, что переходу от изо- к гетеро- и далее к синдиотриадам соответствует низкопольный сдвиг сигналов протонов  $CH_3$ -групп, а не высокопольный, как указывалось в работе [10].

возначно выполнено, поскольку при машинном разложении спектров проявились дополнительные сигналы в области 0,13—0,20 м.д.

Учитывая указанное выше отнесение, а также принимая, что вероятность диадных последовательностей  $P_{(22)}=0$ , из спектральных данных можно найти сумму вероятностей последовательностей  $P_{(12)}+P_{(21)}$ , которая пропорциональна интегральной интенсивности сигнала протонов  $\text{CH}_2$  (1) групп ( $I_D$ ), и вероятность последовательностей  $P_{(11)}$  пропорциональную выражению  $1/3 I_A$ , где  $I_A$  — сумма интенсивностей сигналов блоков гомополимеров  $A_3$ . Результаты определений приведены в табл. 2. Следует отметить хорошее совпадение значений вероятностей диадных последовательностей, вычисленных аналитически и найденных непосредственно из спектральных данных, что, с одной стороны, подтверждает правильность расшифровки спектров, а с другой — свидетельствует об адекватности математической модели, выбранной для описания микроструктуры молекул сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, с. 152.
2. Merker R. L., Scott M. J. J. *Polymer Sci.*, 1960, v. 43, № 142, p. 297.
3. Lee C. L., Frye C. L., Johannson O. K. *Polymer Preprints*, 1969, v. 10, № 2, 1361.
4. Lee C. L., Marko Q. W. *Polymer Preprints*, 1978, v. 19, № 1, 250.
5. Южелевский Ю. А., Курлова Т. В., Чернышев Е. А., Кузнецова А. Г. *Высокомолек. соед. Б*, 1973, т. 15, № 11, с. 827.
6. Штрайтман А. Г., Ваншейдт А. А., Петрова Г. А. *Ж. физ. химии*, 1958, т. 32, № 3, с. 512.
7. Гольдин М. Л., Дорохов А. П., Дынкин Е. М., Потепун Л. И. В кн.: III Всесоюзная конференция «Математические методы в химии». Ярославль — Ростов Великий, 1979, т. 3, с. 57.
8. Кучанов С. И. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. М.: Химия, 1978, с. 20, 248.
9. Liu K. J., Ullman R. *Macromolecules*, 1969, v. 2, 525.
10. Бреслер Л. С., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П. *Ж. структ. химии*, 1978, т. 19, № 3, с. 453.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
4.VII.1980

#### ANIONIC NON-EQUILIBRIUM COPOLYMERIZATION OF HEXAMETHYL CYCLOTTRISILOXANE WITH *cis*- AND *trans*-ISOMERS OF 1, 3, 5-TRIMETHYL-1, 3, 5-TRIPHENYL CYCLOTTRISILOXANE

*Baratova T. N., Mileshevtch V. P., Gurari V. I.*

#### Summary

The non-equilibrium anionic copolymerization of hexamethyl cyclotrisiloxane with stereoisomers of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenyl cyclotrisiloxane has been studied. The microstructure of copolymer products was evaluated with the aid of first-order Markov statistics and data obtained from PMR spectra.